

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 3月 5日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-058339

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[JP2003-058339]

出 願 人

富士写真フイルム株式会社

2003年 8月26日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P20030305C

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29D 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株

式会社内

【氏名】 杉浦 秀

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075281

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 和憲

【電話番号】 03-3917-1917

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011844

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 セルロースアシレートフィルム及び溶液製膜方法、偏光板、光 学補償フィルム、液晶表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性材料と隣接して積層されて複層のポリマーフィルムを 構成するセルロースアシレートフィルムにおいて、

前記セルロースアシレートフィルムが、互いに異なる平均アシル基置換度を有するセルロースアシレートを少なくとも2層隣接させた複層構造を有し、前記親水性材料と隣接する前記セルロースアシレート層の平均アシル基置換度が0.5以上2.8以下であって、

かつ、前記平均アシル基置換度が、互いに異なる平均アシル基置換度のセルロースアシレートを混合することによって制御されたものであることを特徴とするセルロースアシレートフィルム。

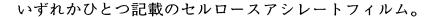
【請求項2】 前記セルロースアシレートフィルムの両表面の水に対する接触角が60°以下であることを特徴とする請求項1記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項3】 前記セルロースアシレートフィルムの隣接された少なくとも 2層のセルロースアシレートの原料と、それらの層に含まれる添加物と、それら の層を形成する前記セルロースアシレートの溶液の溶媒の少なくともいずれかひ とつが互いに異なることを特徴とする請求項1または2記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項4】 支持体上に流延してフィルム化され、

前記セルロースアシレートフィルムの前記支持体からの剥離面を形成する層が、前記剥離時に、25℃の水溶液中での酸解離定数pKaが2.0以上4.5以下の酸性化合物を含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれかひとつ記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項5】 前記セルロースアシレートフィルムが、原料が木材パルプの前記セルロースアシレートからなる層と、綿花リンターの前記セルロースアシレートからなる層を少なくとも1層ずつ有することを特徴とする請求項1ないし4



【請求項6】 前記セルロースアシレートフィルムが、原料が木材パルプの 前記セルロースアシレートと綿花リンターの前記セルロースアシレートを混合し た層を有することを特徴とする請求項1ないし4いずれかひとつ記載のセルロー スアシレートフィルム。

【請求項7】 前記セルロースアシレートフィルムの少なくとも前記支持体からの剥離面となる層が、綿花リンターを原料とするセルロースアシレートを含むことを特徴とする請求項1ないし6いずれかひとつ記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項8】 前記セルロースアシレートフィルムが、その内部層にのみ揮散性物質を有することを特徴とする請求項1ないし7いずれかひとつ記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項9】 前記セルロースアシレートフィルムが、その最外層にのみ微粒子物質を有することを特徴とする請求項1ないし8いずれかひとつ記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項10】 前記セルロースアシレートフィルムの層数の最大値を20とすることを特徴とする請求項1ないし9いずれかひとつ記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項11】 前記セルロースアシレートフィルムの厚みを 10μ m以上 300μ m以下とすることを特徴とする請求項1ないし10いずれかひとつ記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項12】 前記セルロースアシレートがセルロースアセテートであることを特徴とする請求項1ないし11いずれかひとつ記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項13】 親水性材料が少なくとも片面に隣接される前記セルロース アシレートフィルムの溶液製膜方法において、

互いに異なる平均アシル基置換度を有するセルロースアシレートを少なくとも 2層隣接させて複層構造とし、前記親水性材料と隣接する前記セルロースアシレートの平均アシル基置換度を0.5以上2.8以下とし、かつ、前記平均アシル 基置換度が、互いに異なる平均アシル基置換度のセルロースアシレートを混合することによって制御されたものとするセルロースアシレートを共流延または逐次流延でフィルム化することを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項14】 支持体上に前記セルロースアシレートの溶液を流延する溶液製膜方法において、

前記支持体をバンド、または、ドラムとすることを特徴とする請求項13記載 の溶液製膜方法。

【請求項15】 支持体上に前記セルロースアシレートの溶液を流延する溶液製膜方法において、

前記セルロースアシレートの溶液の主溶媒を非塩素系有機溶媒とすることを特 徴とする請求項13または14記載の溶液製膜方法。

【請求項16】 請求項1ないし12記載のセルロースアシレートフィルムを用いて構成されたことを特徴とする偏光板。

【請求項17】 請求項1ないし12記載のセルロースアシレートフィルムを用いて構成されたことを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項18】 請求項1ないし12記載のセルロースアシレートフィルムを用いて構成されたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースアシレートフィルム及び溶液製膜方法に関するものであり、特に偏光板を構成する偏光膜保護フィルムなどに用いられるセルロースアシレートフィルムとその製造方法としての溶液製膜方法、及び、偏光板と光学補償フィルムと液晶表示装置とに関する。

[0002]

【従来の技術】

セルロースアシレートフィルムは、透明性、適度な透湿性を有し、機械的強度が大きく、かつ、寸法安定性の湿度及び温度に対する依存性が低いことから、広く光学材料の支持体等として広く用いられている。このようなセルロースアシレ

ートフィルムは、溶液製膜方法により製造されており、この方法はポリマーを溶媒によってドープにしたあと、このドープを流延ダイから支持体へ流延し乾燥工程を経てフィルムを得るものである。

[0003]

セルロースアシレートフィルムは、液晶表示装置を構成する偏光板の保護フィルムとしても使用されている。その構成は、一般にはポリビニルアルコール等から成る偏光膜の両面に、セルロースアシレートフィルムが貼り合わされたものとなっている。ポリビニルアルコールは親水性高分子化合物であり、そのフィルム表面は親水性に優れた性質となっている。一方、セルロースアシレートフィルムの表面は疎水的であるため、両者を密着させる場合には、少なくともどちらか一方の表面を改質する必要がある。

[0004]

フィルム表面の改質としては、通常、セルロースアシレートフィルムの方を改質対象とし、そのフィルム表面をけん化する方法が通常とられている。けん化処理としては、主として、フィルムの表面にアルカリ溶液を塗布する方法や噴霧する方法、あるいはフィルムをアルカリ溶液に浸積する方法等がある(例えば、特許文献 1 参照。)。

[0005]

また、セルロースアシレートは、木材パルプや綿花リンター等から作られるのが一般的である。例えばセルロースアセテートの場合には、その一般的な製法として、まず、木材パルプや綿花リンターを酢酸及び無水酢酸で処理してアシル基置換度が3のセルローストリアセテートを得る。無水酢酸はエステル化剤として働くが、その反応触媒として硫酸等を用いることが多い。得られたセルローストリアセテートを、残存する硫酸等の酢化触媒作用によってけん化熟成して、アシル基置換度を制御し、目的とするセルロースアセテートを得る。この場合、Ca等を添加して用いた各種の酸の過剰量を中和している。

[0006]

上記セルロースアシレートフィルムには、可塑化を促したり光学的特性を付与することを目的として種々の化合物を含有させている(例えば、特許文献2参照

。)。これらの化合物は、セルロースアシレートのみならず、光学用途の各種フィルムには、その品質向上のために必要不可欠である場合が多い。

[0007]

【特許文献1】

特開2001-318228号公報(第3-4頁)

【特許文献2】

特開2002-192541号公報(第6-8頁)

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、セルロースアシレートフィルムの表面改質としてのいずれのけん化処理方法も、設備上の制約等により、溶液製膜工程に連続して組み入れられていない。したがって、上記のいずれのけん化処理方法であっても、製膜後に、けん化処理工程によって実施するというものであった。このように製造工程がひとつ増えることによって、生産性やコスト等が限定されてしまうという問題がある。さらに、けん化処理によりフィルムにスジやムラができることもあり、この場合にはフィルムの透明性を損なうことにもなる。

[0009]

上記セルロースアシレートは、そのアシル基置換度、つまり、平均アシル基置換度によって異なる親水性を有する。これは、平均アシル基置換度が低いと、同モル数のセルロースアシレート中に含まれる水酸基の数が多いので、親水性を高めるためには平均アシル基置換度を低くするとよいことを意味する。しかし、平均アシル基置換度を低くすると、フィルムの吸湿性や寸法安定性、支持体からの剥離性等を損なうという問題があり、実用に耐えないとされていた。

[0010]

また、フィルムの品質向上のために添加される各種の化合物は、セルロースアシレート等との相溶性が悪いものが多く、フィルムの表面に析出したり、フィルム化の工程で揮散することが多い。さらには、揮散して工程内に付着したこれらの化合物が、フィルムに転写したり、滴下等をして品質を損なうという問題がある。

[0011]

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、製膜後にけん化工程等を経ることなく親水性材料との密着性を付与し、光学用途として優れた性能を有するセルロースアシレートフィルムとその製造方法としての溶液製膜方法を提供することを目的とする。

[0012]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明では、親水性材料と隣接して積層されて複層のポリマーフィルムを構成するセルロースアシレートフィルムにおいて、前記セルロースアシレートフィルムが、互いに異なる平均アシル基置換度を有するセルロースアシレートを少なくとも2層隣接させた複層構造を有し、前記親水性材料と隣接する前記セルロースアシレート層の平均アシル基置換度が0.5以上2.8以下、より好ましくは1.8以上2.2以下であって、かつ、前記平均アシル基置換度が、互いに異なる平均アシル基置換度のセルロースアシレートを混合することによって制御されたものであることを特徴として構成されている。

[0013]

さらに、前記セルロースアシレートフィルムの両表面の水に対する接触角を60°以下、より好ましくは20°以上57°以下とし、前記セルロースアシレートフィルムの隣接された少なくとも2層のセルロースアシレートの原料と、それらの層に含まれる添加物と、それらの層を形成する前記セルロースアシレートの溶液の溶媒の少なくともいずれかひとつが互いに異なることを特徴としている。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

[0015]

前記セルロースアシレートフィルムは、原料が木材パルプの前記セルロースア シレートからなる層と、綿花リンターの前記セルロースアシレートからなる層を 少なくとも1層ずつ有することが好ましく、さらに、原料が木材パルプの前記セルロースアシレートと綿花リンターの前記セルロースアシレートを混合した層を有することが好ましい。支持体上に流延してフィルム化される前記セルロースアシレートフィルムを有する前記複層ポリマーフィルムにおいては、前記セルロースアシレートフィルムの少なくとも前記支持体からの剥離面となる層が、綿花リンターを原料とするセルロースアシレートを含有することが好ましく、綿花リンターを原料とするセルロースアシレートのみで構成されていてもよい。

[0016]

複層構造とされた前記セルロースアシレートフィルムは、その内部層にのみ揮散性物質を有し、その最外層にのみ微粒子物質を有することが好ましい。さらに、前記セルロースアシレートフィルムの最外層の少なくとも支持体からの剥離面に酸性化合物を含有させることが有効である。

[0017]

前記セルロースアシレートフィルムの層数の最大値は、これを20とすることとし、また、厚みを 10μ m以上 300μ m以下とすることが好ましい。このセルロースアシレートとしては、セルロースアセテートが最も好ましく適用される

$[0\ 0\ 1\ 8]$

また、本発明では、親水性材料が少なくとも片面に隣接される前記セルロースアシレートフィルムの溶液製膜方法において、互いに異なる平均アシル基置換度を有するセルロースアシレートを少なくとも2層隣接させて複層構造とし、前記親水性材料と隣接する前記セルロースアシレートの平均アシル基置換度を0.5以上2.8以下とし、かつ、前記平均アシル基置換度が、互いに異なる平均アシル基置換度のセルロースアシレートを混合することによって制御されたものとするセルロースアシレートを共流延または逐次流延でフィルム化することを特徴として構成されており、この溶液製膜方法の支持体をバンド、または、ドラムとして、溶液の主溶媒を非塩素系有機溶媒とすることが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 9\]$

さらに、本発明は、上記の複層ポリマーフィルムを用いて構成されたことを特

徴とする偏光板及び光学補償フィルムと液晶表示装置とを含むものとして構成されている。

[0020]

【発明の実施の形態】

本発明における実施形態では、セルロースアシレートのエステル化としてアセチル化を行ったのでアセチル置換度をもってアシル基置換度としており、また、用いたセルロースアシレートはセルロースアセテートである。ただし、本発明において、エステル化はアセチル化に限られるものではなく、また、セルロースアシレートはセルロースアセテートに限定されない。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

セルロースアセテートの平均アセチル置換度の調整については、前記の通り、 セルローストリアセテートをけん化熟成して前記置換度を調整する方法が一般的 ではあるが、本発明においては、工業的生産によって作られた異なるアセチル置 換度を有するセルロースアセテートを数種用意し、これらの混合比率を適宜設定 することによって、アセチル置換度が 0.5以上 2.8以下の範囲の任意の値に 調整している。これにより、平均アセチル置換度が異なるセルロースアセテート を多種製造するよりも、容易に、かつ精緻に平均アセチル置換度の制御をするこ とができる。

[0022]

本実施形態においては、所望の平均アセチル置換度を有するセルロースアセテートの溶液または分散液(以降これをドープと称する。)は、互いに異なる平均アセチル置換度のセルロースアセテートを混合してこれを溶媒に溶解あるいは分散することにより調製するが、この調製法によるものに限定されない。例えば、互いに異なる平均アセチル置換度のセルロースアセテートをそれぞれ溶液または分散液とし、それらの溶液または分散液を混合することにより調製されたものであってもよい。

[0023]

また、本実施形態においては、良好な光学特性としての複屈折率は $0 \le R e \le 5$ 、 $30 \le R t h \le 40$ とした。ただし、上記の良好とされる複屈折率値は用途

によって異なるものであり、本発明はこの値に依存するものではなく、また、この良好な光学特性値の、用途による変動に対しても適用することができる。

[0024]

図1は本発明の実施形態としてのセルロースアセテートフィルムの断面図である。本発明では、従来は単層構造とされていたフィルムを、厚みを大きくすることなく積層構造としている。フィルム10は、溶液製膜方法で作られており、支持体からの剥離面となる層から3層を順に、第1層11、第2層12、第3層13とする。その主たる成分がいずれもセルロースアセテートであり、添加剤を含有している。本発明の実施形態において、添加剤としては可塑剤、シリカ(SiO2)等の微粒子、酸性化合物を用いているが、本発明において、これらに限定されるものではない。

[0025]

第1層11のセルロースアセテートは、その原料が木材パルプであり、平均酢化率が1.8以上2.8以下となっている。添加剤としてはシリカの微粒子15、酸性化合物が含有されている。また、第2層12のセルロースアセテートは、その原料が木材パルプであり、平均アセチル置換度が2.2以上2.9以下となっている。この層における添加剤は、可塑剤及び紫外線吸収剤等である。第3層13のセルロースアセテートについても、その原料は木材パルプで、平均アセチル置換度は第1層11と同じく1.8以上2.2以下としている。第3層の添加剤はシリカの微粒子15である。また、フィルム10の厚みT10は、10μm以上300μm以下としている。

[0026]

表層となる第1層11及び第3層13のセルロースアセテートの平均アセチル 置換度は非常に低く、また、第2層12のそれと比べても非常に低くなっており 、これによって、フィルム10に対して、けん化処理を施すことなくポリビニル アルコール等の親水性材料との密着性を付与することができる。したがって、内 部層である第2層12の平均酢化率の高低の如何に関わらず、表層である第1層 及び第3層の平均アセチル置換度を低くすることが有効である。なお、最下層で ある第1層と最上層である第3層の平均アセチル置換度は、必ずしも同一である 必要はない。

[0027]

表層となる第1層11及び第3層13の好ましいアセチル置換度は0.5以上2.8以下であり、さらに好ましくは1.8以上2.2以下である。

[0028]

また、第1層の厚みT11は1 μ m以上10 μ m以下とし、第2層の厚みT12については20 μ m以上100 μ m以下とし、第3層の厚みT13は1 μ m以上10 μ m以下とすることがそれぞれ好ましい。このように、ポリビニルアルコール等の親水性材料との密着性の向上を図る限りにおいては、第1層及び第3層の厚みT11,T13は小さくてもよく、また同一である必要はない。ただし、本発明は各層の上記厚みの範囲に限定されるものではない。

[0029]

酢化率を上記範囲のように低くすることによって、第1層及び第2層の水に対する接触角を60°以下としている。水に対する接触角の大きさは、水との親和性を測る指標であって、接触角が60°より大きいと、ポリビニルアルコール等の親水性材料との密着性が実用的には不十分である。接触角については、これを20°以上57°以下とすることがさらに好ましく、20°以上50°以下とすることが最も好ましい。したがって、上記の範囲の接触角を達成するように表層のアシル基置換度を制御するとよく、他のセルロースアシレートをエステル化する際には、接触角とアシル基置換度の関係を予め求めておき、そのデータをもとにアシル基置換度を制御したものを表層とすることが好ましい。

[0030]

さらに、支持体からの剥離面である第1層11には、25 $\mathbb C$ の水溶液における酸解離定数p K a(=-1 o g K a)が2.0以上4.5以下の酸性化合物を含有させ、剥離時における第1層に含まれていることが好ましい。これは、第1層11の親水性材料との密着性を向上させた場合には、流延した支持体との密着性も増してしまうため、剥離の際の剥離荷重が大きくなってしまうからである。上記の酸性化合物を含有させた場合でも、第1層は親水性材料に対する十分な密着性を維持しており、本発明は有効である。

[0031]

第1層に添加する酸性化合物としては、25℃の水溶液における酸解離定数p Kaが2.0以上4.5以下のものがさらに好ましく、2.0以上3.0以下の ものが最も好ましい。この酸性化合物は、塩であってもよい。上記酸解離定数p Kaが2.0以上4.5以下の酸性化合物としては、例えば酢酸、乳酸、硝石酸 、クエン酸、クエン酸エステル累等が工業的に利用しやすい点で有効であって、 これらを単独で、あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。

[0032]

本発明のセルロースアシレートフィルムにおいて、酸性化合物としてのクエン酸エチルハーフエステルを第1層のみに添加させている。酸性化合物は、支持体からの剥離性を向上させることを目的として添加されている。支持体と密着する第1層の親水性を向上させたことにより、フィルムと支持体の密着度も高まってしまい、剥離荷重が増加してしまうが、酸性化合物を添加することにより、フィルムを支持体から安定的にはがすことができるようになり、その結果、製膜を安定して連続することができるようになる。しかし、添加量が多いほどフィルムの劣化を招きやすいので、本実施形態のように、添加する対象を第1層11、つまり、支持体に接して流延され形成される層に限定することが好ましく、その添加量は、第1層11を形成するドープ中において、含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属のイオンと同イオン等量とすることが最も好ましい。なお、酸性化合物を第1層に添加しても、親水性材料との密着性を損なうことは実質上ない。

[0033]

ここで、クエン酸エチルハーフエステルとは、クエン酸のカルボキシル基の水酸基をすべてエトキシ基に置換してエステル化したクエン酸アセチルトリエチルのみの存在に対して、平均アシル基置換度が50%となっているクエン酸のエチルエステル混合物を意味する。

[0034]

また、本発明においては、セルロースアシレートフィルムを多層化することによって、その内部層にのみ揮散性化合物を含有させることができる。ここで、揮散性化合物とは、含有された層内にとどまらず層外へ移行する化合物であって、

実質上は低分子のものが多く、例えば、固体あるいは液体から気体となる昇華性物質や気化性物質等である。本実施形態では、揮散性化合物としての可塑剤を内部層である第2層12のみに添加し、最外層となる第1層11と第3層13には添加していない。これにより、製膜工程において、可塑剤がフィルムの表面に拡散移動する速度や頻度を低減して、その揮散現象を抑制し、工程汚染を防止することができる。

[0035]

また、一般に、フィルムとしての滑り性を向上させるためにシリカ等の微粒子を添加する場合が多いが、本発明では、その中央層である第2層12には添加せずに、両表層部である第1層11及び第3層13のみに微粒子15を添加している。このような微粒子成分は、含有量が多すぎるとフィルムの光透過率を著しく損なうので、その添加量は可能な限り少ないことが望ましいとされている。本発明では、従来単層とされていたものを多層構造とすることにより、その添加分布を制御することができる点で有効であって、従来のフィルム表面の滑り性を維持しながらも、微粒子の総添加量を削減してフィルムの透過率の低下を防ぎ、さらに、製造コストを低減することができる。ここでは滑り性付与を目的とする添加微粒子としてSiO₂を使用したが、これに限定されるものではない。

[0036]

図2は本発明を実施した製膜工程の要部を示す断面図である。流延ダイ21は、マルチマニホールド方式となっており、ここでは、図1に示した3層を同時に形成することができるものとなっている。図1の第1層11、第2層12、第3層13を形成するドープをそれぞれ符号22,23,24としたとき、それらは、図示を省略されているドープ供給器からそれぞれ流延ダイ21に供給される。流延ダイ21の背面には、ドープ22,23,24の供給口26,27,28が設けられており、3種類のドープ22,23,24はここからそれぞれのスロット30,31,32に設けられたポケット33,34,35に一時的に滞留して、先端リップ37から支持体としてのバンド38へと流延される。先端リップ近傍でスロット30,31,32は合流しており、3種類のドープは層状となって同時に流延される。この方式は一般には共流延方式と呼ばれている。また、ここ

での支持体はバンド38には限定されず、ドラムでもよい。

[0037]

さらに、製膜工程において、それぞれのドープ22,23,24の押し出し圧力については、独立してこれを制御することができる。これにより、各層の膜厚を任意に調整することができる。各層の膜厚の制御は、3種類のドープの流路であるスロットの合流部におけるスロット径を適宜設定したり、あるいはこの方法とドープの押し出し圧力の調整による方法を併用してもよい。

[0038]

なお、流延ダイにおいて、ドープの供給口26,27,28の位置やスロット30,31,32の形状、ポケット33,34,35の形状、並びに先端リップ27におけるスロット合流部の構造等は、これに限定されるものではなく、共流延を行うことができる一般的なマルチマニホールド方式の流延ダイであってよい。図示はしないが、N層(Nは2以上の自然数を示す)を同時に形成することができるマルチマニホールド方式の流延ダイの場合は、ドープの流路をN個有するものとなっており、基本構成は上記と同様のものとなっている。

[0039]

図3は別の実施形態であり、流延ダイの断面を表す概略図である。流延ダイ41は単一のスロットをもつフィードブロック方式となっている。ここでは、図2のマルチマニホールド方式の流延ダイを用いた場合と同様に、図1に示したセルロースアセテートの3層の多層膜を同時に形成することができるものとなっている。流延ダイ41の背面にはフィードブロック42がひとつ設置されており、そのフィードブロック42はドープの供給口42a,42b,42cを有している。図示は省略したが、図1の第1層11、第2層12、第3層13を形成するドープ22~24は、この供給口42a~42cから供給される。フィードブロック42の内部では、供給口42a,42b,42cから続くスロットが合流しており、ドープ22,23,24はここで合流し、層を形成して、流延ダイ41の内部に送られて単一のスロット43を通り、先端リップ44から支持体としてのドラム45へ同時に流延される。また、ここでの支持体はドラム45に限定されず、バンド38(図2参照)でもよい。

[0040]

さらに、本発明では、図2のマルチマニホールド方式と図3のフィードブロック方式を組み合わせた共流延方式としてもよい。この場合でも、支持体としては、バンド38(図2参照)とドラム45(図3参照)のいずれを用いてもよい。

[0041]

本発明では、上記の共流延方式ではなく、逐次流延方式でも流延することができる。N層を逐次流延により形成するときには、流延回数をNC(NCは2以上の自然数とする)とするとき、 $2 \le NC \le N$ を満たす任意の流延回数NCで流延することができる。NC<Nのときは、少なくともひとつの流延工程で共流延を実施することが必要となることは自明である。また、逐次流延の際には、支持体をバンドとすることが好ましい。

[0042]

ドープ22,23,24に使用する溶媒としては、ジクロロメタンやジクロロメチレン等のハロゲン化有機化合物の他に、メチルアルコールやエチルアルコール、nーブチルアルコールなどのアルコールや酢酸メチル、酢酸エチル等の各種エステル系化合物やアセトンなど、非塩素系有機化合物を使用することができる。このため、本発明は環境に配慮した溶液製膜方法といえる。

$[0\ 0\ 4\ 3]$

図4は、別の実施形態としてのセルロースアセテートフィルム50の断面図である。図1の場合と同様に、従来は単層構造としていたフィルムの構造を積層構造としており、層数は5層としている。支持体からの剥離面側より順に、第1層51、第2層52、第3層53、第4層54、第5層55とする。それぞれの原料は、木材パルプまたは綿花リンターのどちらか一方となっている。ただし、本発明においては、複層のうち少なくとも1層を、木材パルプ由来のものと綿花リンター由来のものとの混合物としてもよい。なお、ここで、フィルム50の厚みT50は10μm以上300μm以下としている。

[0044]

第1層51のセルロースアセテートは、その原料が綿花リンターであり、平均 アセチル置換度が1.8以上2.2以下となっている。添加剤としてはシリカの 微粒子 5 7 と酸性化合物が含有されている。また、第 2 層 5 2 及び第 4 層 5 4 の セルロースアセテートは、その原料が木材パルプであり、平均アセチル置換度が 2. 2以上 2. 9以下となっている。第 3 層 5 3 のセルロースアセテートについ ても、その原料は木材パルプで、平均アセチル置換度は 1. 8以上 2. 2以下と している。第 2 ~ 4 層 5 2 ~ 5 4 の添加剤は可塑剤と紫外線吸収剤等としている 。 さらに、第 5 層は、その原料が木材パルプであって、平均アセチル置換度は 1 . 8以上 2. 2以下となっている。なお、フィルム 5 0 の厚み T 5 0 は、 1 0 μ m以上 3 0 0 μ m以下としている。

[0045]

表層となる第1層51及び第3層53のセルロースアセテートの酢化率は非常に低く、また、第2~4層52~54のそれと比べても非常に低くなっており、これによって、フィルム50に対して、けん化処理を施すことなくポリビニルアルコール等の親水性材料との密着性を付与している。本実施形態においても、最下層である第1層51と最上層である第5層55の酢化率は、必ずしも同一である必要はない。

[0046]

第3層53を第4層54より低い平均アシル基置換度のものとすることにより、フィルムとしての光学特性を向上させている。ここで、光学特性とは液晶表示装置等にとって重要な性質である視野角特性に寄与するものであって、複屈折を意味する。酢化率をはじめとするアシル基置換度が低いほど、光学的異方性は高く、アシル基置換度が低い層をアシル基置換度がそれより高い層で挟む構造とすることで、良好な複屈折を発現させることができる。

[0047]

さらに、第1層51に綿花リンター由来のセルロースアセテートを用いることによって、光学的特性及び支持体からの剥離性を向上させている。綿花リンター由来のセルロースアセテートと木材パルプ由来のものでは光学的特性等の性状が異なり、目的に応じて適宜選択することが有効となる。特に支持体からの剥離性については、木材パルプ由来のものより著しく優れており、少ない剥離荷重で剥ぎ取りを実施することができる。また、酸性化合物としてのクエン酸エチルハー

フエステルを加えることにより、剥離性のさらなる安定化を図っている。本実施 形態においても、最外層である第1層51及び第5層55にシリカの微粒子56 を添加することによりフィルム50に滑り性が付与されているので、内部層であ る第2層52~第4層54に微粒子56を添加する必要はない。

[0048]

このように、少なくともひとつの層を綿花リンター由来のものとするか、綿花リンター由来のものを主成分とすることが好ましいが、綿花リンター由来のものはコスト高であるので、他の層は木材パルプ由来のものとすることが好ましい。したがって、多層構造とする場合には、少なくとも支持体からの剥離面の層を綿花リンター由来のものとし、少なくとも別のひとつの層を木材パルプ由来のものとすることが好ましい。

[0049]

また、第1~5層51~52の各層に関して、原料が綿花リンターのみ、あるいは木材パルプのみとするのではなく、両者を混合したものに代えてもよい。つまり、光学的特性や支持体からの剥離性といったフィルム性状に対して、高精度な制御の必要性や製品コスト等を考慮して、両者を適宜混合して層を形成することも有効である。例えば、支持体からの剥離面の層に関しては、支持体からの剥離性が十分に得られるのであれば、両者を混合したもの用いてもよい。ここで、両者の混合率は、製膜速度及び支持体からの剥離の際の溶媒含有量等により決定される。また、フィルムとしての性状を精緻に制御する目的で、このような原料が異なるものの混合層を少なくとも1層設けることが有効となる場合もあり、多層設けることがさらに好ましい。

[0050]

本実施形態においても、可塑剤を内部層である第2~4層52~54のみに添加し、最外層となる第1層51と第5層55には添加していない。これにより、その揮散現象を抑制し、工程汚染を防止する。ただし、本実施形態のように層数が4層以上の構造とするときには、可塑剤等の揮散性化合物を無添加とする層は最外層のみに限定されず、少なくとも最外層が無添加である状態とすればよい。

[0051]

本実施形態において、最外層である第1層51及び第5層55は薄層でなければならない。これは、可塑剤等を含まない層が厚すぎると、フィルムの引っ張り強度や曲げ強度などの機械的強度を低下させてしまうからである。さらに、酢化度が極端に低いセルロースアセテートの層が厚くなってしまうと、吸湿性及び吸水性の上昇によりフィルム性状の安定性が損なわれ、カール等の形状変化を招いてしまうという問題も発生する。最外層の厚みは 1μ m以上 50μ m以下としており、 1μ m以上 10μ m以下とすることがさらに好ましい。

[0052]

図5は、図4に示した5層構造のセルロースアセテートフィルム50の溶液製膜方法で用いた流延ダイ61の要部を示す断面図である。ここで、流延ダイ61は単一のスロットをもつフィードブロック方式となっており、5層を同時に形成することができるものとなっている。流延ダイ61の背面にはフィードブロック62,63はドープの供給口62a,62b,63a~63cを有している。図4の第1層51~第5層55を形成するドープ(図示せず)は、この供給口62a,62b,63a~63cからそれぞれ供給される。フィードブロック63の内部では供給口63a~63cより続くスロットが合流し、さらに、フィードブロック62の内部では、フィードブロック63からのドープと供給口62a、62bからのドープが、5層形成をする。合流した5種類のドープは、単一のスロット65を通り、先端リップ66から支持体としてのドラム67へ同時に流延される。また、ここでの支持体はドラム67に限定されず、バンド38(図2参照)でもよい。

[0053]

本発明のセルロースアシレートとしては、セルロースアセテートがもっとも好ましいが、これ以外の各種セルロースアシレートでもよい。さらに、これらをそれぞれ単独で使用しても、あるいは複数を混合して使用しても本発明に適用可能である。さらに、セルロースアシレート以外のポリマーであっても、その分子構造として、水酸基のアシル基置換度を制御することが可能なものであれば本発明に適用可能であり、光学的異方性を有せず、溶液製膜が可能であるものには特に有効である。

[0054]

本発明は、図1及び図4に示したような5層以下の多層膜に限定されるものではなく、20層以下とする場合に特に有効である。さらに好ましくは3層以上15層以下であり、最も好ましくは3層以上10層以下である。また、この多層構造としたセルロースアシレートフィルムの厚みが10μm以上300μm以下であるとき好ましく適用される。しかし、各層の膜厚及び膜厚分布については制限されるものではない。また、3層以上の多層構造とするとき、多層構造の中央に関して、つまり表裏について、対象構造である必要はない。

[0055]

また、本発明には、単層のセルロースアシレートフィルムを多層構造としたときに、その全層がセルロースアシレートとしなくてもよい。ただしその場合には、セルロースアシレートフィルムの光学用途としての性状を損なわないように材料を考慮する。さらに、このセルロースアシレートフィルムを他のフィルムと積層させた場合には、セルロースアシレートの多層部分がその積層フィルムの最表部を構成してもよいし、内層部を構成してもよい。また、内層部のときには、その上下に構成されるそれぞれの層は、内層部に関して互いに対象な単層または積層であってもよい。

[0056]

さらに、連続する2層が、同一の酢化率を有するセルロースアシレートから構成されていても、それぞれの層を形成するドープの溶媒の種類や組成比、添加物の有無や種類、添加量に差異がある場合には、これらは異なる2層と見なすものとしている。

[0057]

本発明のセルロースアシレートフィルムの層構成は、上記の溶液製膜方法には限定されず、塗布液の種類や性状、並びに層を付与する支持体の種類に応じて適宜選択することができる。親水性材料あるいはその他の材料と積層させる際には、これらの親水性材料あるいはその他の材料を支持体として、この上にセルロースアシレート層を塗布してもよいし、または、両者を公知の接着方法によって積層させてもよい。

[0058]

さらに、本発明には、以上の溶液製膜方法によって作られたフィルムを構成要素とする偏光板、光学補償フィルム及び液晶表示装置も含まれる。さらに、このフィルムを写真感光材料として用いることもできる。本発明の偏光板は、ポリビニルアルコール(PVA)系フィルムにより作製された偏光膜の両面に、前記の各実施形態の溶液製膜方法により作製されたセルロースアセテートフィルム10,40,50を保護膜として貼り合わせることによって得られる。偏光膜は、ポリビニルアルコール系フィルムを染色して得られるが、この染色方法としては、気相吸着法と液相吸着法が一般的でありどちらも適用することができるが、本発明においては液相吸着により染色を実施した。

[0059]

液相吸着による染色には、ここではヨウ素を用いるがこれに限定されるものではない。ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素/ヨウ化カリウム(KI)水溶液に、30 秒以上 500 00 秒以下の浸積時間をもって浸積した。このときの水溶液は、ヨウ素の濃度を0.1 g/リットル以上 20 g/リットル以下とし、ヨウ化カリウムの濃度を1 g/リットル以上 100 g/リットル以下とすることが好ましい。また、浸積時の水溶液の温度は 5 ℃以上 50 ℃以下の範囲に設定されることが好ましい。

$[0\ 0\ 6\ 0]$

液相吸着方法としては、上記の浸積法に限らず、ヨウ素あるいはその他の染料溶液をポリビニルアルコールフィルムに塗布する方法や噴霧する方法など、公知の方法を適用してよい。染色を実施するのは、ポリビニルアルコールフィルムを延伸する前であっても延伸した後でもよいが、ポリビニルアルコールフィルムは染色を施されることにより適度に膨潤して延伸されやすくなることから、延伸工程の前に染色工程を設けることが特に好ましい。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

ヨウ素の代わりに二色性色素で染色することも好適である。二色性色素としては、アゾ系色素やスチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系

色素等の色素系化合物を例示することができる。なお、水溶性の色素系化合物が もっとも好ましい。また、これらの二色性色素の分子中に、スルホン酸基やアミ ノ基、水酸基等の親水性官能基が導入されていることが好ましい。

[0062]

染色したポリビニルアルコール系フィルムを延伸して偏光膜を製造工程においてはポリビニルアルコールを架橋させる化合物を用いている。具体的には、延伸前工程もしくは延伸工程において架橋剤溶液にポリビニルアルコール系フィルムを浸積して架橋剤を含有させる。浸積する代わりに塗布してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムは、架橋剤の含有によって十分に硬膜化され、この結果、適切な配向が付与される。なお、ポリビニルアルコールの架橋剤としては、ホウ酸類がもっとも好ましいが、これに限定されるものではない。

[0063]

得られた偏光膜とセルロースアセテートフィルムとの接着剤には、偏光膜と保護膜の接着に用いることができる公知の各種接着剤を用いている。中でも、アセトアセチル基やスルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を有する変性ポリビニルアルコールを含むポリビニルアルコール系ポリマーやホウ素系化合物の水溶液が好ましい。この接着剤は、乾燥した後の厚みが 0.01μm以上10μm以下となるように付与することが好ましく、0.05μm以上5μm以下となるように付与することが好ましく、0.05μm以上5μm以下となるように付与することができる。とができる。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

さらに、得られたセルロースアセテートフィルム上に光学補償シートを貼付して、光学補償フィルムとして用いることもできる。前記の偏光板に反射防止層を付与した反射防止フィルムを得て、これを表面保護フィルムの片側として用い、ツイステットネマチック(TN)、スーパーツイステットネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オプティカリーコンペンセイテットベンドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置を得る。また、液晶表示装置の視野角を

改良する視野角拡大フィルムなどの光学補償フィルム、位相差板等を組み合わせて使用することもできる。透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム(偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友3M(株)製のD-BEFなど)と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。

[0065]

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0066]

〔実施例1〕

[0067]

(第1層)

セルロースアセテート

19重量部

シリカ微粒子

0.13重量部

クエン酸

300ppm (対セルロースアセテート)

(第2層)

セルロースアセテート

19重量部

可塑剤

16重量部

紫外線吸収剤

2 重量部

(第3層)

セルロースアセテート

19重量部

シリカ微粒子

0.13部

[0068]

得られたセルロースアセテートとポリビニルアルコールとの密着性の評価は、60 \mathbb{C} の温水にこれを10 時間浸漬したのち、ポリビニルアルコールからのセルロースアセテートフィルムの剥がれを目視にて確認することにより実施した。また、寸法安定性の評価方法は、セルロースアセテートフィルムを90 \mathbb{C} の雰囲気下におき、120 時間後の寸度変化を測定する方法であって、支持体からの剥離性評価については、剥離荷重を測定することにより行った。

[0069]

本実施例の結果、得られたセルロースアセテートフィルムの複屈折率R t h は 4 0 n mであって光学用途として非常に好ましいものであり、ポリビニルアルコールとの積層ポリマーフィルムは、密着性、寸法安定性、支持体からの剥離性は いずれも良好であった。

[0070]

〔実施例2〕

図4に示すような5層構造のセルロースアセテートフィルム50を作製し、ポリビニルアルコールとの密着性評価を実施した。フィルム50は、その第1層51及び第5層55が3 μ m、第2層52及び第4層54が15 μ m、第3層53が4 μ mの厚みとなるように作製した。各層のセルロースアセテートは、第2層~第5層52~54が木材パルプ原料のもので、第1層51のみが綿花リンター原料のものである。また各アセチル置換度は、第1層51及び第5層55が1.

80であり、第2層52及び第4層54が2.83であり、第3層53が2.75である。各層の固形成分の配合比、及び添加した添加剤は以下の通りであって、第1層51の表面をけん化処理することなく、ポリビニルアルコールと接着した。可塑剤や微粒子の種類や評価方法等、他の条件は実施例1と同様に実施した。

[0071]

(第1層)

セルロースアセテート

19重量部

シリカ微粒子

0.13重量部

クエン酸

300ppm (対セルロースアセテート)

(第2層)

セルロースアセテート

19重量部

可塑剤

16重量部

紫外線吸収剤

2重量部

(第3層)

セルロースアセテート

19重量部

可塑剤

16重量部

紫外線吸収剤

2重量部

(第4層)

セルロースアセテート

19重量部

可塑剤

16重量部

紫外線吸収剤

2 重量部

(第5層)

セルロースアセテート

19重量部

シリカ微粒子

0.13重量部

[0072]

本実施例の結果、得られたセルロースアセテートフィルムの複屈折率Rthは、40nmであって光学用途として非常に好ましいものであり、ポリビニルアルコールフィルムとの積層フィルムは、その密着性及び寸法安定性、支持体からの

剥離性はいずれも非常に良好なものであった。

[0073]

〔比較例1〕

平均アシル基置換度が 2.83のセルロースアセテートを、厚み 40μ mの単層構造を有するフィルムとした。セルロースアセテートの原料は、木材パルプである。ドープの固形成分の配合比は以下の通りである。なお、溶媒の種類や、密着性等の各評価方法をはじめとするその他の条件については実施例 1 と同様とした。なお、けん化処理は、支持体からの剥離面側とした。

セルロースアセテート

19重量部

シリカ微粒子

0.13重量部

可塑剤

16重量部

紫外線吸収剤

2重量部

[0074]

本比較例の結果、得られたポリビニルアルコールフィルムとの積層フィルムは、その密着性及び寸法安定性、支持体からの剥離性はいずれも良好なものであったが、複屈折率Rthは、24nmであって本実施形態のおける光学用途としては好ましいものではなかった。

[0075]

〔比較例 2 〕

平均アシル基置換度が2.75のセルロースアセテートを、厚み40μmの単層構造を有するフィルムとした。セルロースアセテートの原料は、木材パルプである。ドープの固形成分の配合比は以下の通りである。なお、溶媒の種類や、密着性等の各評価方法をはじめとするその他の条件については実施例1と同様とした。なお、けん化処理は、支持体からの剥離面側とした。

セルロースアセテート

19重量部

シリカ微粒子

0.13重量部

可塑剤

16重量部

紫外線吸収剤

2重量部

[0076]

本比較例の結果、得られたセルロースアセテートフィルムの複屈折率 R t h は 、3 9 n m であって光学用途として好ましく、ポリビニルアルコールフィルムと の積層フィルムは、その密着性及び寸法安定性は良好であったが、支持体からの 剥離性はよいものではなかった。

[0077]

〔実施例3〕

ヨウ素濃度を0.3g/リットルとし、ヨウ化カリウム18.0g/リットルとした水溶液を25℃に設定して、この中にフィルム厚が 75μ mのポリビニルアルコールフィルム(厚み(株)クラレ製)を浸漬した。さらに、ホウ酸濃度を80g/リットル、ヨウ化カリウム濃度を30g/リットルとした50℃の水溶液中にて、このフィルムを5.0倍に延伸して偏光膜を得た。実施例2で得られたセルロースアセテートフィルムを、接着剤を用いて偏光膜に積層させた。接着剤としてポリビニルアルコール(商品名;PVA-117H、(株)クラレ製)の4%水溶液を用いた。これを80℃の空気恒温槽にて約30分間乾燥して偏光板を得た。

[0078]

分光光度計により、得られた偏光板について、可視領域における並行透過率Yp及び行透過率Ycを求め、次式に基づき偏光度PYを決定した。

$$PY = \{ (Yp - Yc) / (Yp + Yc) \} \frac{1}{2} \times 100$$
 (%)

[0079]

本実施例の結果、実施例2から製造されたフィルムを用いて構成された偏光板のいずれにおいても偏光度PYは99.6%以上であり、本発明の溶液製膜方法にて得られるフィルムは、偏光板に好適に用いることができることがわかる。

[0080]

〔実施例4〕

透過型TN液晶表示装置が搭載されたノートパソコンの液晶表示装置の視認側 偏光板を、実施例3で作製した偏光板にそれぞれ貼り代えた。なお、この液晶表 示装置は、そのバックライトと液晶セルとの間に、偏光選択層を有する偏光分離 フィルム(商品名;D-BEF、住友3M(株)製)を有している。

[0081]

本実施例の結果、得られた液晶表示装置は、背景の映りこみが極めて少なく、 表示品位の非常に高いものであった。このことから、本発明の溶液製膜方法にて 得られるフィルムは、液晶表示装置として好適であることがわかる。

[0082]

【発明の効果】

以上のように、本発明の多層ポリマーフィルム及び溶液製膜方法により、けん 化工程を経ることなく親水性材料との密着性に優れたセルロースアシレートフィ ルムを有する多層ポリマーフィルムを得ることができた。さらに、この多層ポリ マーフィルムは、光学的特性にも優れており、偏光板や光学補償フィルム、液晶 表示装置等として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態であるセルロースアセテートフィルムの断面図である。

【図2】

マルチマニホールド方式の流延ダイの要部を示す断面図である。

【図3】

別の実施形態であるフィードブロック方式の流延ダイの要部を示す断面図である。

【図4】

別の実施形態であるセルロースアセテートフィルムの断面図である。

【図5】

別の実施形態である流延ダイの断面図である。

【符号の説明】

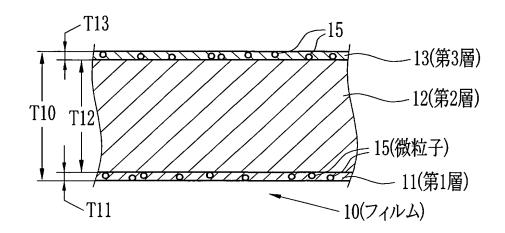
- 10 フィルム
- 11 第1層
- 12 第2層
- 13 第3層
- 15 微粒子

- 21 流延ダイ
- 38 バンド
- 41 流延ダイ
- 42 流延ダイ
- 45 ドラム
- 50 フィルム
- 51 第1層
- 52 第2層
- 53 第3層
- 54 第4層
- 55 第5層
- 5 6 微粒子
- 61 流延ダイ
- 67 バンド

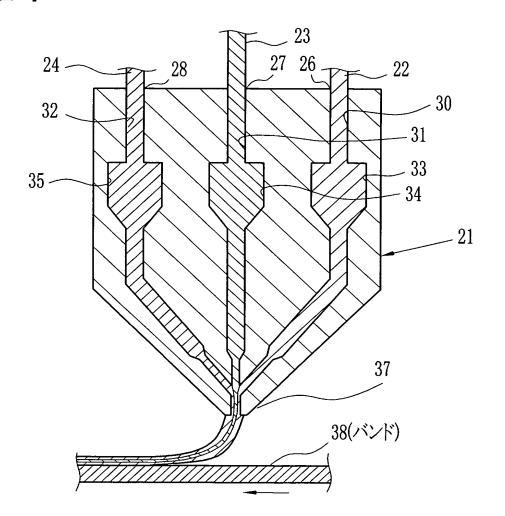
【書類名】

図面

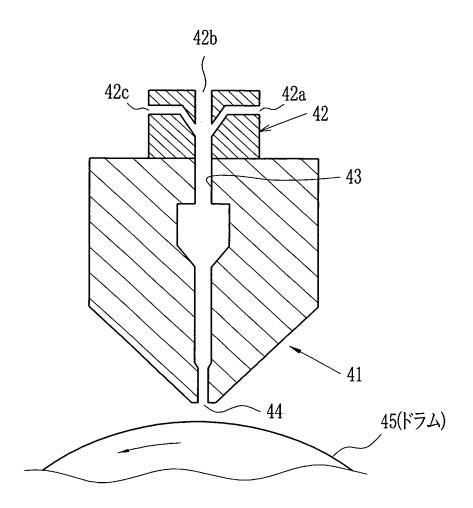
[図1]



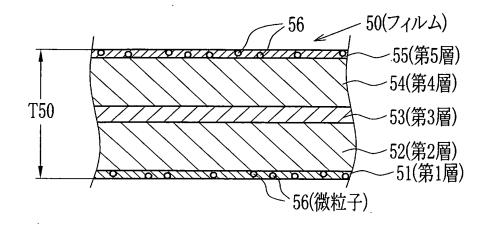
【図2】



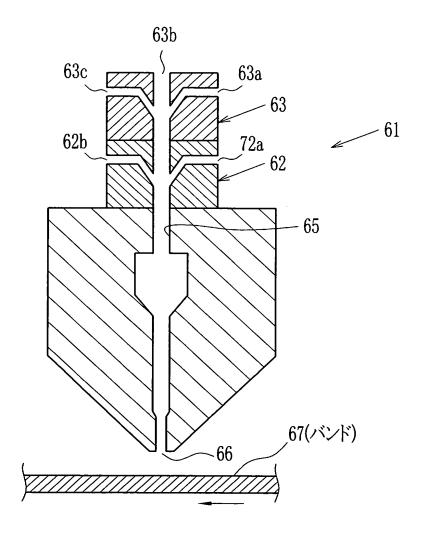
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セルロースアシレートフィルムに、けん化処理を施すことなく親水性 材料との密着性を付与する。

【解決手段】 セルロースアシレートフィルム50を複層構造とし、その最外層51,55の平均アシル基置換度を0.5以上2.8以下とする。平均アシル基置換度の制御は、異なるアシル基置換度を有するセルロースアシレートの混合により精緻なものとする。さらに原料が綿花リンターであるセルロースアシレートを支持体からの剥離面の層である第1層51に含有させる。滑り性を付与する微粒子56等は最外層51,55に添加し、また、揮散性化合物は内部層の第2~4層52~54に添加する。得られるセルロースアシレートフィルム50は、けん化処理を経ることなく、親水性材料との密着性に優れる。また、これは、偏光板、光学補償フィルム、液晶表示装置として好適である。

【選択図】 図4

特願2003-058339

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月14日

住 所

新規登録 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社